

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-25549

(24) (44)公告日 平成7年(1995)3月22日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 G 30/00
B 0 1 J 13/00
C 0 8 K 3/22
// D 0 6 M 11/47

識別記号 庁内整理番号
KAE

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 11/ 12

請求項の数 3 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願昭63-332363
(22)出願日 昭和63年(1988)12月28日
(65)公開番号 特開平2-174929
(43)公開日 平成2年(1990)7月6日
審判番号 平5-23438

(71)出願人 99999999
触媒化成工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番2号
(72)発明者 小松 通郎
東京都江戸川区中葛西3丁目36番9号 第
2彦本ビル アメニティ葛西901号
(72)発明者 田中 喜凡
福岡県鞍手郡鞍手町大字小牧2333-154
(74)代理人 弁理士 佐田 守雄

審判の合議体

審判長 日野 あけみ
審判官 森竹 義昭
審判官 胡田 尚則

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ酸化アンチモン複合ゾル、その製造方法およびそれよりなる難燃化剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】分散媒中に、SiO₂として0.1~50wt%の無機珪酸化合物を含有する酸化アンチモンコロイド粒子を分散せしめたシリカ酸化アンチモン複合ゾル。

【請求項2】請求項1記載のシリカ酸化アンチモン複合ゾルよりなる難燃化剤。

【請求項3】三酸化アンチモンの懸濁水に過酸化水素を反応させるにさいし、SiO₂として0.1~50wt%の無機珪酸化合物の存在下に反応を行うことを特徴とするシリカ酸化アンチモン複合ゾルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はシリカ酸化アンチモン複合ゾル、その製造方法およびそれよりなる難燃化剤に係るものであり、さらに詳しくは、酸化アンチモンゾルのオルガノゾル化に際し

優れた安定性および優れた難燃効果を示すシリカ酸化アンチモン複合ゾルおよびその製造方法に関する。

【従来技術】

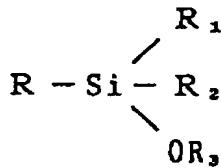
酸化アンチモンゾルは、プラスチック、織物、繊維などの難燃助剤、プラスチック、ガラスのコーティング剤などとして使用されており、種々の酸化アンチモンゾルの製造方法が知られている。

特公昭57-11848には、Sb₂O₃をKOH及びH₂O₂と約1:2.1:2モルの割合で反応させてアンチモン酸カリウムを形成させた後、脱イオンを行うことにより2~100μmの粒子径を有するSb₂O₅のコロイドゾルを製造する方法が開示されており、また、特開昭52-232921には、三酸化アンチモンと過酸化水素を反応させて酸化アンチモンのコロイドゾルを形成する際に、反応系にLi, K, Na, Mg, Ca, Ba, リン酸ナトリウムなどの無機系アルカリ物質をSb₂O₃に対

して1.5~30モル%添加すると、 Sb_2O_3 と H_2O_2 の反応速度が加速され、微細粒子径のコロイド状アンチモンが得られることが開示されている。さらに、特開昭60-137828には、 Sb_2O_3 と H_2O_2 を反応させて酸化アンチモンのコロイドゾルを形成させる際に、 Sb_2O_3 と H_2O_2 のモル比を1:1.25~1.8とし、且つ反応系に無機アルカリ物質を添加することにより、微細な粒子径で化学的に安定なコロイド状酸化アンチモンの製造方法が記載されている。特開昭60-41536には、アンチモン酸アルカリを化学量論比で0.7~5倍量の一価または二価の無機酸と反応させて五酸化アンチモンゲルを生成し、次いでこのゲルを分離、水洗後、アミンなどの有機塩基で解膠すると高濃度で低粘度の安定な五酸化アンチモンゾルが得られることが開示されている。

特開昭61-227918には、アンチモン酸アルカリと一価または二価の無機酸と反応させて得られる五酸化アンチモンゲルを解膠して五酸化アンチモンゾルを製造する方法において、反応時、及び/又は解膠時に磷酸を P_2O_5/Sb_2O_3 重量%が0.2~5.0%になるよう添加すると、有機溶媒で溶媒置換してオルガノゾル化する際に安定性に優れた五酸化アンチモンゾルが得られることが開示されている。

特開昭60-251129には、コロイド分散液中の酸化アンチモンに対して0.5~25重量%の割合の一般式



(但し、RはC1~8でかつアミノ基、メルカプト基、メタクリロキシ基又はハロゲン原子を含まない置換基、 R_1 及び R_2 は、C1~4の置換基、 R_3 はC1~4のアルキル基、アルコキシ置換アルキル基又はアセチル基を示す。)で示される有機珪素化合物で処理し、次いでコロイド分散液のpHを2.5~12の範囲内に調整することにより、とりわけ化学的安定性に優れた、有機溶媒の混和に対しても安定なコロイド状酸化アンチモンが得られることが開示されている。

特開昭61-227919には、五酸化アンチモンゾルと、3価及び/又は4価の金属の塩基性塩の少なくとも1種の水溶液とを所定の割合で混合することにより、有機溶媒を加えても凝集しない特性を有するコロイド粒子の表面が3価および/又は4価の金属で覆われた五酸化アンチモンゾルの製造方法が開示されている。

しかし、従来の酸化アンチモンゾルには、無機珪酸化合物を含有するシリカ酸化アンチモン複合ゾルに関しては何んら開示されていない。

【発明が解決しようとする課題】

従来、酸化アンチモンゾルは織物、繊維、プラスチック

等の難燃助剤として使用される外、プラスチック、ガラスなどの透明基材の表面に塗布して屈折率の調整、紫外線遮蔽などを行うためのコーティング剤として使用されている。

酸化アンチモンゾルは、コーティング剤などの用途によっては、分散媒が有機溶媒であるオルガノ酸化アンチモンゾルにして使用される。通常、オルガノゾルの製造方法としては、水ゾルの分散媒である水を有機溶媒で置換してオルガノゾルにする方法が用いられている。

水を分散媒とする酸化アンチモンゾルは、有機溶媒で置換する際に、凝集、ゲル化を生じオルガノゾル化ができないという問題があった。そこで、従来は先に述べた様に酸化アンチモンゾルのオルガノゾル化に際し、磷酸、有機安定化剤、3価及び/又は4価の金属の塩基性塩の水溶液などを添加して安定化する方法が行なわれていた。

本発明は、オルガノゾル化に際し、ゲル化することなく安定したゾル状態を維持することができる水を分散媒とするシリカ酸化アンチモン複合ゾル及びその製造方法を提供する。さらに本発明は、有機溶媒を分散媒とするシリカ酸化アンチモン複合ゾルを提供する。

【課題を解決するための手段】

本発明は、分散媒中に SiO_2 として0.1~50wt%の無機珪酸化合物を含有する酸化アンチモンコロイド粒子を分散せしめたシリカ酸化アンチモン複合ゾルに関する。

前記分散媒として水を用いた本発明のシリカ酸化アンチモン複合ゾルは、有機溶媒に対して非常に安定である。したがって、分散媒の水を種々の有機溶媒で容易に置換してオルガノシリカ酸化アンチモン複合ゾルを得ることができる。本発明で分散媒として使用できる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エーテル類、エステル類などが挙げられる。

本発明の有機溶媒を分散媒とするシリカ酸化アンチモン複合ゾルは、各種樹脂と混合することができ、織物、繊維、プラスチック等の難燃化剤として優れた効果を示す。又、本発明のシリカ酸化アンチモン複合ゾルの製造方法は、三酸化アンチモンの懸濁水に過酸化水素を反応させるにさいし、 SiO_2 として計算して0.1~50wt%の無機珪酸化合物の存在下に反応を行うことを特徴とするものである。通常三酸化アンチモンを水に分散させ、次いで過酸化水素を添加し、所定量の無機珪酸化合物を加えて加熱すれば安定なシリカ酸化アンチモン複合ゾルを得ることができる。

本発明で使用される三酸化アンチモンとしては、水への分散性、過酸化水素との反応性等の観点から粒子径の小さいものが望ましく、特に $10\mu m$ 以下の粒子径のものが好ましい。

三酸化アンチモンの懸濁水に使用される水の量は、製造されるシリカ酸化アンチモン複合ゾルの濃度との関係で

調整されるが、一般にSb₂O₃として5～40wt%となるように調整するのが好ましい。また、過酸化水素はSb₂O₃1モルに対し約1.5～2.5モル使用される。

本発明において無機珪酸化合物とは、珪酸（無水珪酸を含む）及び珪酸塩を意味する。本発明に使用される無機珪酸化合物は溶液又はゾルの形で使用され、例えば、珪酸ソーダ溶液、希釈珪酸ソーダ溶液を陽イオン交換樹脂が充填されたカラムに通して得られる珪酸液、シリカゾルなどが使用可能である。特に珪酸液、シリカゾルの使用は、生成されるシリカ酸化アンチモン複合ゾル中に原料にもとづく不純物の混入がなく、製造工程が簡単になるので好ましい。

上記無機珪酸化合物の量は、酸化物基準でSiO₂として0.1～50wt%の範囲、好ましくは1～20wt%の範囲である。無機珪酸化合物の量が0.1wt%より少い場合はオルガノゾル化に際し、安定なシリカ酸化アンチモン複合ゾルが得られず、また50wt%よりも多い場合は、酸化アンチモンゾルとしての特性が失なわれるので望ましくない。

本発明の方法における前記無機珪酸化合物の添加時間は加熱前、加熱中あるいは加熱後のいずれであってもよい。加熱温度としては50°C以上、好ましくは80～130°Cの範囲で、5分～5時間攪拌処理するのが望ましい。

本発明の方法により得られたシリカ酸化アンチモン複合ゾルは、必要に応じて陽イオン交換樹脂に通して陽イオンを除去し、濃縮して適当な濃度のゾルとすることができる。

〔実施例〕

実施例-1

純度98%の三酸化アンチモン464gを水5393gに分散させ、この分散液の中に、濃度31%の過酸化水素水溶液1152gとSiO₂として3%に希釈した3号珪酸ソーダ1500gを添加し、次いで120°Cで10分間オートクレーブ中で加熱処理してシリカ酸化アンチモン複合ゾルを調製した。このアンチモンゾルを陽イオン交換樹脂に通してナトリウムイオンを除去した後、限外済過膜を通して濃縮し、SiO₂～Sb₂O₅として10wt%のシリカ酸化アンチモン複合ゾルを得た。このシリカ酸化アンチモン複合ゾルはSiO₂を8wt%含んでおり、安定で室温放置して沈殿、ゲル化を生じることなくゾル状態を維持した。このシリカ酸化アンチモン複合ゾルをAとする。

実施例-2

純度98%の三酸化アンチモン464gを水5393gに分散させ、次いで濃度31%の過酸化水素水溶液1152gを添加し、更に希釈した珪酸ソーダ溶液を陽イオン交換樹脂に通して得られたSiO₂として濃度5%の珪酸液3897gを添加し、混合溶液を調製した。

この混合溶液を還流器の付いたセパラブルフラスコに入れ、80°Cで1時間加熱処理してシリカ酸化アンチモン複合ゾルを調製し、次いでこのシリカ酸化アンチモン複合

ゾルを限外済過膜を通して濃縮し、SiO₂～Sb₂O₃として10wt%のアンチモンゾルを得た。このシリカ酸化アンチモン複合ゾルはSiO₂を28wt%含んでおり、安定で室温放置して沈殿、ゲル化を生じることなくゾル状態を維持した。このシリカ酸化アンチモン複合ゾルをBとする。

実施例-3

純度98%の三酸化アンチモン464gを水5393gに分散し、次いで濃度31%の過酸化水素水溶液1152gを添加し、更にSiO₂として20%のシリカゾル950gを添加して反応混合物を調製した。この反応混合物をオートクレーブで120°C10分間加熱してシリカ酸化アンチモン複合ゾルを調製した。このシリカ酸化アンチモン複合ゾルをロータリー・エバポレーターで加熱濃縮して、SiO₂～Sb₂O₅として15wt%の安定なアンチモンゾル得た。このシリカ酸化アンチモン複合ゾルはSiO₂を27wt%含んでいた。このゾルをCとする。

比較例-1

純度98%の三酸化アンチモン464gを水5393gに分散させ、次いで濃度31%の過酸化水素水溶液1152gを添加して反応混合物を調製した。この反応混合物を120°Cで20分間オートクレーブで加熱攪拌処理し、次いで限外済過膜を通して濃縮し、Sb₂O₅として10wt%のアンチモンゾルを調製した。このアンチモンゾルをDとする。

比較例-2

純度98%の三酸化アンチモン291gを水2599gに分散させ、次いで10wt%の水酸化ナトリウム水溶液20gを添加した。

この混合溶液を還流器付きのセパラブルフラスコに入れ、80°Cに加熱し、次いで濃度31%の過酸化水素水溶液141gを添加し1時間加熱して、Sb₂O₅として10wt%のアンチモンゾルを得た。このアンチモンゾルをEとする。

比較例-3

純度98%の三酸化アンチモン133gを水800gに分散し、濃度3%の水酸化ナトリウム34gを添加して十分に攪拌し、80°Cに加熱した。次いで濃度31%の過酸化水素水溶液223gを添加し、更に1時間加熱した。さらにこのアンチモンゾルにモノメチルトリメトキシシラン5.5gを添加して85°Cで1時間加熱した後、トリエタノールアミンを7g加えてゾルのpHを7に調整した。このアンチモンゾルはSb₂O₅として10wt%であった。このゾルをFとする。

比較例-4

純度98%のアンチモン酸ソーダ1469gを水450gに分散し、攪拌しながら濃度35%塩酸490gを徐々に添加した。次いで65°Cに加温し、4時間反応させて五酸化アンチモンゲルスラリーを得た。この五酸化アンチモンゲルスラリーを吸引済過し、次いで純水で洗浄を行った。この洗浄された五酸化アンチモンゲルケーキ1500gに水760gを添加し攪拌しながらジエタノールアミン36gを添加した。次いでこのものを95°Cで6時間保持して、Sb₂O₅として40wt%のアンチモンゾルを得た。このアンチモンゾ

ルをGとする。

実施例-4

実施例及び比較例で得たアンチモンゾルA～Gの各々について、イソプロピルアルコールで溶媒置換してオルガノゾル化を行った。

夫々のアンチモンゾル500gをロータリーエバボレーターに入れ、イソプロピルアルコールを徐々に添加しながら加熱して水分を蒸発させ、水分含有量が3wt%以下にして、オルガノゾル化した。

表-1に夫々のオルガノアンチモンゾルの性状を示す。

表 - 1

アンチモンゾルNo	オルガノゾルの性状	
	固形分濃度wt%	ゾルの状態
A(実施例-1)	10	1ヶ月間放置していて安定
B(実施例-2)	10	3ヶ月間放置していて安定
C(実施例-3)	15	同上
D(比較例-1)	10	イソプロピルアルコール置換中にゲル化が起きる

$$\text{難燃性} = \frac{\text{燃え残り汎紙の重量}}{\text{乾燥汎紙の重量}} \times 100 \text{ (%)}$$

この尺度で表わした難燃性の値はシリカ酸化アンチモン複合ゾルCは42%で酸化アンチモンゾルDは38%であった。

〔効果〕

本発明のシリカ酸化アンチモン複合ゾルは、長期間の放置に対しても安定であり、またオルガノゾル化に際し、ゲル化することなく安定してゾルの状態を維持する特徴

アンチモンゾルNo	オルガノゾルの性状	
	固形分濃度wt%	ゾルの状態
E(比較例-2)	10	同上
F(比較例-3)	10	同上
G(比較例-4)	40	同上

本発明によるアンチモンゾルはオルガノゾル化するに際し、ゲル化することなく、また、得られたオルガノゾルも長期間放置しても沈殿を生じることなく安定であった。

実施例-5

実施例3のシリカ酸化アンチモン複合ゾルC及び比較例1の酸化アンチモンゾルDを用いて難燃性のテストを行った。定量用汎紙片をそれぞれのゾルに浸漬した後、130°Cで24時間乾燥した。次いでブンゼンバーナーの酸化炎中に2秒間保持し、燃え残りの重量を測定して難燃性を次式により表わした。

を有する。

また本発明のゾルは、温度変化、pH変化に対しても安定であり、高分子ラテックス、高分子溶液への添加にも安定であり、織物、繊維、プラスチック等の難燃化剤として広く利用されるほか、コーティング剤としても有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

DO 6 M 11/79

(56) 参考文献 特開 昭59-108064 (J P, A)
 特開 昭60-166039 (J P, A)
 特開 昭52-140490 (J P, A)
 特開 昭62-273270 (J P, A)
 特公 昭54-25949 (J P, B 2)